

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-346317

(P2003-346317A)

(43) 公開日 平成15年12月5日 (2003.12.5)

(51) Int.Cl.⁷

G11B 5/65

識別記号

F I

G11B 5/65

テーム(参考)

5D006

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全12頁)

(21) 出願番号 特願2002-149408 (P2002-149408)

(22) 出願日 平成14年5月23日 (2002.5.23)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 森脇 健一

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 臼杵 一幸

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

Fターム(参考) 5D006 BB02 BB06 BB07 DA08

(54) 【発明の名称】 垂直磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 室温成膜可能な記録層を用いることによって、高性能で高信頼性を有し、かつ安価な高容量垂直磁気記録媒体を提供すること。

【解決手段】 支持体の少なくとも一方の面に、Coを含有する強磁性金属合金と非磁性酸化物からなる記録層を形成したことを特徴とする垂直磁気記録媒体。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体の少なくとも一方の面に、Co を含有する強磁性金属合金と非磁性酸化物からなる記録層を形成したことを特徴とする垂直磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、デジタル情報の記録に使用する磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、インターネットの普及により、パーソナル・コンピュータを用いて大容量の動画情報や音声情報の処理を行う等、コンピュータの利用形態が変化してきている。これに伴い、ハードディスク等の磁気記録媒体に要求される記憶容量も増大している。

【0003】ハードディスク装置においては、磁気ディスクの回転に伴い、磁気ヘッドが磁気ディスクの表面からわずかに浮上し、非接触で磁気記録を行っている。このため、磁気ヘッドと磁気ディスクとの接触によって磁気ディスクが破損するのを防止している。高密度化に伴って磁気ヘッドの浮上高さは次第に低減されており、鏡面研磨された超平滑なガラス基板上に磁気記録層等を形成した磁気ディスクを用いることにより、現在では10 nm~20 nmの浮上高さが実現されている。媒体においては、一般的にCoPtCr系磁性層/Cr系下地層が用いられており、200℃~500℃の高温にすることで、Cr系下地層によりCoPtCr系磁性層の磁化容易方向が膜面内となるよう制御している。さらに、CoPtCr系磁性層中のCrの偏析を促し、磁性層中の磁区を分離している。この様なヘッドの低浮上量化、ヘッド構造の改良、ディスク記録膜の改良等の技術革新によってハードディスクドライブの面記録密度と記録容量はここ数年で飛躍的に増大してきた。

【0004】取り扱うことができるデジタルデータ量が増大することによって、動画データの様な大容量のデータを可換型媒体に記録して、移動させるというニーズが生まれてきた。しかしながら、ハードディスクは基板が硬質であって、しかも上述のようにヘッドとディスクの間隔が極わずかであるため、フレキシブルディスクや書き換え型光ディスクの様に可換媒体として使用しようとすると、動作中の衝撃や塵埃の巻き込みによって故障を発生する懸念が高く、使用できない。また、さらなる高密度記録を行う際には、現在広く普及している長手記録方式では、記録ビットの微細化に伴う記録磁化の熱揺らぎの問題や高保磁力媒体に対して記録ヘッドによる書き込みが困難である等の問題が生じている。

【0005】さらに、媒体製造において高温スパッタ成膜法を用いた場合、生産性が悪いばかりでなく、大量生産時のコスト上昇につながり、安価に生産できない。

【0006】一方、フレキシブルディスクは基板がフレキシブルな高分子フィルムであるため可換性に優れてお

り、安価に生産できるが、ハードディスクと同様の磁性層を高分子フィルム上に形成しようとする、高分子フィルムの熱ダメージが大きく、実用化が困難である。このため高分子フィルムとして耐熱性の高いポリイミドや芳香族ポリアミドフィルムを使用する提案もなされているが、これらの耐熱性フィルムが非常に高価であり、実用化が困難となっている。また高分子フィルムに熱ダメージを生じないように、高分子フィルムを冷却した状態で磁性膜を形成しようとする、磁性層の磁気特性が不十分となり、記録密度の向上が困難となっている。それに対し、強磁性金属合金と非磁性酸化物からなる強磁性金属薄膜を用いた場合、室温で成膜した場合においても、200℃~500℃の高温条件下で成膜したCoPtCr系磁性層とはほぼ同等の磁気特性を得られることがわかってきた。このような強磁性金属合金と非磁性酸化物からなる強磁性金属薄膜はハードディスクで提案されているいわゆるグラニューラ構造であり、特開平5-73880号公報や特開平7-311929号公報に記載されているものが使用できる。しかし、さらなる高密度記録化に対しては、上記ハードディスクの場合と同様の課題を有している。

【0007】そこで、これらの問題を解決し、面記録密度を大幅に向上させる技術として、垂直磁気記録方式が検討されている。垂直磁気記録方式は、記録媒体の厚さ方向に磁化容易軸をもつ垂直磁化膜を有する垂直磁気記録媒体と、同厚さ方向に強い磁化分布を発生させることのできる垂直磁気記録用磁気ヘッドを用い、垂直磁化を残留させる方式である。垂直磁気記録媒体としては、硬質基板上に高透磁率の軟磁性層、高い垂直磁気異方性を持つ垂直磁化膜を成膜したものが検討されている。

【0008】DVD-R/RWに代表される追記型および書き換え型光ディスクは磁気ディスクのようにヘッドとディスクが近接していないため、可換性に優れており、広く普及している。しかしながら光ディスクは、光ピックアップの厚みとコストの問題から、高容量化に有利な磁気ディスクのように両面を記録面としたディスク構造を用いることが困難であるといった問題がある。さらに、磁気ディスクと比較すると面記録密度が低く、データ転送速度も低い、書き換え型の大容量記録媒体としての使用を考えると、未だ十分な性能とはいえない。

【0009】上記の通り、大容量の書き換え可能な可換型記録媒体は、その要求が高いものの、性能、信頼性、コストを満足するものが存在しない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は上記従来技術の問題点を鑑みなされたものであり、本発明の目的は、室温成膜可能な記録層を用いることによって、高性能で高信頼性を有し、かつ安価な大容量垂直磁気記録媒体を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明の垂直磁気記録媒体は、支持体の少なくとも一方の面に、Coを含有する強磁性金属合金と非磁性酸化物からなる記録層を形成したことを特徴とする。そして、前記支持体としては、可撓性高分子が好ましい。

【0012】つまり、本発明の垂直磁気記録媒体は、Coを含有する強磁性金属合金と非磁性酸化物からなる強磁性金属薄膜記録層を備えているので、室温成膜した場合においても、充分な垂直磁気特性を得ることができる。

【0013】このような強磁性金属薄膜を使用することによって、基板温度が室温であっても、良好な磁気特性を達成することができる。このため、ガラス基板やAl基板だけでなく、支持体が高分子フィルムであっても熱ダメージを生じることないため、変形が無く、平坦な磁気テープやフレキシブルディスクも提供することが可能となる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本実施の形態に係る垂直磁気記録媒体の基板は、Al基板、ガラス基板を用いることもできるが、可撓性高分子フィルムを用いることが生産性の点で、より好ましい。本実施は、テープ形状でもフレキシブルディスク形状でも用いることができる。可撓性高分子フィルム基板を用いた本実施フレキシブルディスクは、中心部にセンターホールが形成された構造であり、プラスチック等で形成されたカートリッジ内に格納されている。なお、カートリッジには、通常、金属性のシャッタで覆われたアクセス窓を備えており、このアクセス窓を介して磁気ヘッドが導入されることにより、フレキシブルディスクへの信号記録や再生が行われる。

【0015】磁気記録媒体は、支持体に、Coを含有する強磁性金属合金と非磁性酸化物からなる記録層を有するものであるが、支持体に、表面性とガスバリア性を改善する下塗り層、軟磁性層、中間層、下地層、記録層、記録層を腐食や摩耗から保護する保護層、及び走行耐久性および耐食性を改善する潤滑層が、この順に積層されて構成されていることが好ましい。ディスク状磁気記録媒体は、通常、支持体の両面に上記各層が設けられる。テープ状媒体は、通常、支持体の片面に上記各層が設けられるが、両面に設けても構わない。

【0016】記録層は、ディスク面に対して垂直方向に磁化容易軸を有するいわゆる垂直磁気記録膜である。この磁化容易軸の方向は下地層の材料等や結晶構造および磁性膜の組成と成膜条件によって制御することができる。

【0017】記録層は前記の通り、Coを含有する強磁性金属合金と非磁性酸化物からなるものである。強磁性金属合金と非磁性酸化物はマクロ的には混合されている

が、ミクロ的には磁性金属合金微粒子为非磁性酸化物が被覆するような構造もしくは島状に分離した構造となっている。記録層を面内に平行に切断した時の切断面の一部を模式的に図1に示した。強磁性金属合金粒子の大きさ(最大長)Raは1nmから110nm程度であり、また、両者間の距離Lは、1~110nm程度である。ただし、局所的にLが0である場合も許容される。この様な構造となることで、高い保持力を達成でき、また磁性粒子サイズの分散性が均一となるため、低ノイズ媒体を達成することができる。

【0018】Coを含有する強磁性金属合金としてはCo、Cr、PtとNi、Fe、B、Si、Ta、Nb、Ru等の元素との合金が使用できるが、記録特性を考慮するとCo-Pt-Cr、Co-Pt-Cr-Ta、Co-Pt-Cr-B、Co-Ru-Cr等が特に好ましい。

【0019】非磁性酸化物としてはSi、Zr、Ta、B、Ti、Al、Cr、Ba、Zn、Na、La、In、Pb等の酸化物が使用できるが、記録特性を考慮するとケイ素の酸化物が最も好ましい。

【0020】Coを含有する強磁性金属合金と非磁性酸化物の存在比は、強磁性金属合金：非磁性酸化物=95：5~80：20(原子比)の範囲であることが好ましく、90：10~85：15の範囲であることが特に好ましい。これよりも強磁性金属合金が多くなると、磁性粒子間の分離が不十分となり、保持力が低下してしまう。逆にこれよりも少なくなると、磁化量が減少するため、信号出力が著しく低下してしまう。

【0021】Coを含有する強磁性金属合金と非磁性酸化物からなる記録層の厚みとしては好ましくは10nm~60nm、さらに好ましくは20nm~40nmの範囲である。これよりも厚みが厚くなるとノイズが著しく増加してしまい、逆に厚みが薄くなると、出力が著しく減少してしまう。

【0022】Coを含有する強磁性金属合金と非磁性酸化物からなる記録層を形成する方法としては真空蒸着法、スパッタ法などの真空成膜法が使用できる。中でもスパッタ法は良質な超薄膜が容易に成膜可能であることから、本発明に好適である。スパッタ法としては公知のDCスパッタ法、RFスパッタ法のいずれも使用可能である。スパッタ法は連続フィルム上に連続して成膜するウェブスパッタ装置が好適であるが、ハードディスクの製造に使用されるような枚様式スパッタ装置や通過型スパッタ装置も使用可能である。

【0023】スパッタ時のスパッタガスとしては一般的なアルゴンガスが使用できるが、その他の希ガスを使用しても良い。また非磁性酸化物の酸素含有率の調整や表面酸化の目的で微量の酸素ガスを導入してもかまわない。

【0024】スパッタ法でCoを含有する強磁性金属合

金と非磁性酸化物からなる記録層を形成するためには強磁性金属合金ターゲットと非磁性酸化物ターゲットの2種を用い、これらの共スパッタ法を使用することも可能であるが、磁性粒子サイズの分散性を改善し、均質な膜を作成するため、Coを含有する強磁性金属合金と非磁性酸化物の合金ターゲットを用いることが好ましい。この合金ターゲットはホットプレス法で作成することができる。

【0025】下地層は、記録層の結晶配向、すなわち、格子定数を制御し、記録層の磁気配向性を制御し、垂直磁気記録媒体の性能を向上させることができる。そのため、下地層として、その合金組成を選定することが挙げられるが、中でもRu系、Ti系等の合金を用いることが特に好ましい。更に、当該下地層は、磁気記録媒体全体の応力緩和に寄与する。

【0026】上記Ru系合金としては、RuとCo、Be、Os、Re、Ti、Zn、Ta、Al、Cr、Mo、W、Fe、Sb、Ir、Rh、Pt、Pd、SiおよびZrから選択される少なくとも1種の元素を有する合金が望ましいが、それ以外の元素を含有するRu合金を用いても構わない。

【0027】上記Ru合金において、Ruと他の元素の混合比は、Ru：他の元素＝99：1～50：50（原子比）の範囲であることが望ましく、95：5～60：40の範囲であることが特に好ましい。これよりもRuの割合が多くても、少なくとも、記録層結晶配向制御が難しく、磁気特性が悪くなる。

【0028】上記Ti系合金としては、TiとCo、Be、Os、Re、Cr、Zn、Ta、Al、Mo、W、V、Fe、Sb、Ir、Ru、Rh、Pt、Pd、SiおよびZrから選択される少なくとも1種の元素を有する合金が望ましいが、それ以外の元素を含有するTi合金を用いても構わない。

【0029】上記Ti合金において、Tiと他の元素の混合比は、Ti：他の元素＝99：1～50：50（原子比）の範囲であることが望ましく、95：5～60：40の範囲であることが特に好ましい。これよりもTiの割合が多くても、少なくとも、記録層結晶配向制御が難しく、磁気特性が悪くなる。

【0030】このような下地層を用いることによって、記録層の配向性を改善できるため、記録特性が向上する。

【0031】下地層の厚みは10nm～200nmが好ましく、10nm～100nmが特に好ましい。これよりも厚みが厚くなると、生産性が悪くなるとともに、膜応力が大きくなってしまい、逆にこれよりも厚みが薄くなると、下地層効果による磁気特性の向上が得られない。

【0032】下地層を成膜する方法としては真空蒸着法、スパッタ法などの真空成膜法が使用できる。中でもスパッタ法は良質な超薄膜が容易に成膜可能であることから、本発明に好適である。スパッタ法としては、公知

のDCスパッタ法、RFスパッタ法のいずれも使用可能である。スパッタ法は、可撓性高分子フィルムを支持体としたフレキシブルディスクの場合、連続フィルム上に連続して成膜するウェブスパッタ装置が好適であるが、Al基板やガラス基板を用いる場合に使用されるような枚様式スパッタ装置や通過型スパッタ装置も使用できる。

【0033】下地層スパッタ時のスパッタガスとしては一般的なアルゴンガスが使用できるが、その他の希ガスを使用しても良い。また、下地層の格子定数制御、膜応力の緩和の目的で、微量の酸素ガスを導入してもかまわない。

【0034】スパッタ法で、格子定数等を精密に制御し、かつ均質な膜を作製するためには、合金ターゲットを用いることが好ましい。この合金ターゲットはホットプレス法で作成することができる。

【0035】軟磁性層は、FePt系やCoPt系、FeC系、FeTa系、FeNi系、FePd系、等が使用できる。垂直磁気記録の際に、軟磁性層の磁壁構造に伴う、ノイズ増大の問題があるため、軟磁性層は軟磁性体と非磁性体の混合体のようなグラニューラ構造をもつ軟磁性層を用いることもできる。このようなグラニューラ軟磁性層は、グラニューラ垂直記録層と結晶配向性や膜応力の関係で非常に相性がよいとともに、一般的に言われている磁壁移動によるノイズの低減にも有効なため、良好な垂直磁気記録媒体を得ることができる。グラニューラ軟磁性層に用いる非磁性体としては、Si、Zr、Ta、B、Ti、Al、Cr、Ba、Zn、Na、La、In、Pb等の酸化物が使用できるが、記録特性を考慮するとケイ素の酸化物が最も好ましい。

【0036】上記軟磁性層の厚みは50～500nmが好ましく、100～400nmが特に好ましい。これよりも厚みが厚くなると、生産性が悪くなってしまい、逆にこれよりも厚みが薄くなると、軟磁性層効果による垂直磁気特性の向上が得られない。

【0037】上記軟磁性層を形成する方法としては、真空蒸着法、スパッタ法などの真空成膜法が使用でき、中でもスパッタ法は良質な超薄膜が容易に成膜可能である。

【0038】支持体は、磁気ヘッドと磁気ディスクとが接触した時の衝撃を回避するために可撓性を備えた樹脂フィルム（可撓性高分子支持体）で構成されていることが好ましい。このような樹脂フィルムとしては、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミドイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド、ポリサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、トリアセテートセルロース、フッ素樹脂等からなる樹脂フィルムが挙げられる。本発明では基板を加熱することなく良好な記録特

性を達成することができるため、価格や表面性の観点からポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレンナフタレートが特に好ましい。

【0039】また、支持体として樹脂フィルムを複数枚ラミネートしたものをを用いてもよい。ラミネートフィルムを用いることにより、支持体自身に起因する反りやうねりを軽減することができ、磁気記録層の耐傷性を著しく改善することができる。

【0040】ラミネート手法としては、熱ローラによるロールラミネート、平板熱プレスによるラミネート、接着面に接着剤を塗布してラミネートするドライラミネート、予めシート状に成形された接着シートを用いるラミネート等が挙げられる。接着剤の種類は、特に限定されず、一般的なホットメルト接着剤、熱硬化性接着剤、UV硬化型接着剤、EB硬化型接着剤、粘着シート、嫌気性接着剤などを使用することができる。

【0041】支持体の厚みは、 $10\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $30\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ である。支持体の厚みが $10\mu\text{m}$ より薄いと、高速回転時の安定性が低下し、面ぶれが増加する。一方、支持体の厚みが $200\mu\text{m}$ より厚いと、回転時の剛性が高くなり、接触時の衝撃を回避することが困難になり、磁気ヘッドの跳躍を招く。

【0042】支持体の腰の強さは、下記式で表され、 $b=10\text{mm}$ での値が $0.5\text{kgf}/\text{mm}^2\sim 2.0\text{kgf}/\text{mm}^2$ ($\approx 4.9\sim 19.6\text{MPa}$) の範囲にあることが好ましく、 $0.7\text{kgf}/\text{mm}^2\sim 1.5\text{kgf}/\text{mm}^2$ ($\approx 6.9\sim 14.7\text{MPa}$) がより好ましい。

$$\text{支持体の腰の強さ} = E b d^3 / 12$$

なお、この式において、Eはヤング率、bはフィルム幅、dはフィルム厚さを各々表す。

【0043】支持体の表面は、磁気ヘッドによる記録を行うために、可能な限り平滑であることが好ましい。支持体表面の凹凸は、信号の記録再生特性を著しく低下させる。具体的には、後述する下塗り層を使用する場合では、光学式の表面粗さ計で測定した表面粗さが中心面平均粗さ SR_a で 5nm 以内、好ましくは 2nm 以内、触針式表面粗さ計で測定した突起高さが $1\mu\text{m}$ 以内、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以内である。また、下塗り層を用いない場合では、光学式の表面粗さ計で測定した表面粗さが中心面平均粗さ SR_a で 3nm 以内、好ましくは 1nm 以内、触針式表面粗さ計で測定した突起高さが $0.1\mu\text{m}$ 以内、好ましくは $0.06\mu\text{m}$ 以内である。

【0044】支持体表面には、平面性の改善とガスバリア性を目的として下塗り層を設けることが好ましい。記録層をスパッタリング等で形成するため、下塗り層は耐熱性に優れることが好ましく、下塗り層の材料としては、例えば、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、シリコン樹脂、フッ素系樹脂等を使用することができ

る。熱硬化型ポリイミド樹脂、熱硬化型シリコン樹脂は、平滑化効果が高く、特に好ましい。下塗り層の厚みは、 $0.1\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ が好ましい。支持体14に他の樹脂フィルムをラミネートする場合には、ラミネート加工前に下塗り層を形成してもよく、ラミネート加工後に下塗り層を形成してもよい。

【0045】熱硬化性ポリイミド樹脂としては、例えば、丸善石油化学社製のビスアリルナジイミド「BAN I」のように、分子内に末端不飽和基を2つ以上有するイミドモノマーを、熱重合して得られるポリイミド樹脂が好適に用いられる。このイミドモノマーは、モノマーの状態では支持体表面に塗布した後に、比較的低温で熱重合させることができるので、原料となるモノマーを支持体上に直接塗布して硬化させることができる。また、このイミドモノマーは汎用溶剤に溶解させて使用することができ、生産性、作業性に優れると共に、分子量が小さく、その溶液粘度が低いために、塗布時に凹凸に対する回り込みが良く、平滑化効果が高い。

【0046】熱硬化性シリコン樹脂としては、有機基が導入されたケイ素化合物を原料としてゾルゲル法で重合したシリコン樹脂が好適に用いられる。このシリコン樹脂は、二酸化ケイ素の結合の一部を有機基で置換した構造からなりシリコンゴムよりも大幅に耐熱性に優れると共に、二酸化ケイ素膜よりも柔軟性に優れるため、可撓性フィルムからなる支持体上に樹脂膜を形成しても、クラックや剥離が生じ難い。また、原料となるモノマーを支持体上に直接塗布して硬化させることができるため、汎用溶剤を使用することができ、凹凸に対する回り込みも良く、平滑化効果が高い。更に、縮重合反応は、酸やキレート剤などの触媒の添加により比較的低温から進行するため、短時間で硬化させることができ、汎用の塗布装置を用いて樹脂膜を形成することができる。また熱硬化性シリコン樹脂はガスバリア性に優れており、記録層形成時に支持体から発生する記録層または下地層の結晶性、配向性を阻害するガスを遮蔽するガスバリア性が高く、特に好適である。

【0047】下塗り層の表面には、磁気ヘッドと磁気ディスクとの真実接触面積を低減し、摺動特性を改善することを目的として、微小突起（テクスチャ）を設けることが好ましい。また、微小突起を設けることにより、支持体のハンドリング性も良好になる。微小突起を形成する方法としては、球状シリカ粒子を塗布する方法、エマルジョンを塗布して有機物の突起を形成する方法などが使用できるが、下塗り層の耐熱性を確保するため、球状シリカ粒子を塗布して微小突起を形成するのが好ましい。

【0048】微小突起の高さは $5\text{nm}\sim 60\text{nm}$ が好ましく、 $10\text{nm}\sim 30\text{nm}$ がより好ましい。微小突起の高さが高すぎると記録再生ヘッドと媒体のスペーシングロスによって信号の記録再生特性が劣化し、微小突起が

低すぎると摺動特性の改善効果が少なくなる。微小突起の密度は $0.1 \sim 100$ 個/ μm^2 が好ましく、 $1 \sim 10$ 個/ μm^2 がより好ましい。微小突起の密度が少なすぎる場合は摺動特性の改善効果が少なくなり、多過ぎると凝集粒子の増加によって高い突起が増加して記録再生特性が劣化する。

【0049】また、バインダーを用いて微小突起を支持体表面に固定することもできる。バインダーには、十分な耐熱性を備えた樹脂を使用することが好ましく、耐熱性を備えた樹脂としては、溶剤可溶型ポリイミド樹脂、熱硬化型ポリイミド樹脂、熱硬化型シリコン樹脂を使用することが特に好ましい。

【0050】下地層は下に軟磁性層を導入することによって、初期成長層が乱れるため、記録層の結晶配向制御が不十分となってしまうことがある。そこで、これら軟磁性層と、下地層の効果を持たすためには、軟磁性層と下地層の間に中間層を設け、初期成長層の乱れを遮蔽することが有効である。中間層には、Ta、Ta-Si、Al、Bi、Pd、Ti、Cu、Ni-P、Ni-Al、Ru、W、Si、C、Pt、Mn、Ir、Ti-W、Zn-Si、Al-Ti等を使用することができる。

【0051】中間層を形成する方法としては、真空蒸着法、スパッタ法などの真空成膜法が使用でき、中でもスパッタ法は良質な超薄膜が容易に成膜可能である。

【0052】上記中間層の厚みは $1 \sim 100$ nmが好ましく、 $3 \sim 50$ nmが特に好ましい。これよりも厚みが厚くなると、生産性が悪くなってしまうとともに軟磁性層の効果があらわれにくくなり、逆にこれよりも厚みが薄くなると、中間層による初期成長層の乱れの遮蔽効果が得られない。

【0053】保護層は、記録層に含まれる金属材料の腐蝕を防止し、磁気ヘッドと磁気ディスクとの擬似接触または接触摺動による摩耗を防止して、走行耐久性、耐食性を改善するために設けられる。保護層には、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化Co、酸化ニッケルなどの酸化物、窒化チタン、窒化ケイ素、窒化ホウ素などの窒化物、炭化ケイ素、炭化クロム、炭化ホウ素等の炭化物、グラファイト、無定型カーボンなどの炭素等の材料を使用することができる。

【0054】保護層としては、磁気ヘッド材質と同等またはそれ以上の硬度を有する硬質膜であり、摺動中に焼き付きを生じ難くその効果が安定して持続するものが、摺動耐久性に優れており好ましい。また、同時にピンホールが少ないものが、耐食性に優れておりより好ましい。このような保護膜としては、CVD法で作製されるDLC（ダイヤモンドライクカーボン）と呼ばれる硬質炭素膜が挙げられる。

【0055】保護層は、性質の異なる2種類以上の薄膜を積層した構成とすることができる。例えば、表面側に

摺動特性を改善するための硬質炭素保護膜を設け、磁気記録層側に耐食性を改善するための窒化珪素などの窒化物保護膜を設けることで、耐食性と耐久性とを高い次元で両立することが可能となる。

【0056】保護層上には、走行耐久性および耐食性を改善するために、潤滑層が設けられる。潤滑層には、公知の炭化水素系潤滑剤、フッ素系潤滑剤、極圧添加剤等の潤滑剤が使用される。

【0057】炭化水素系潤滑剤としては、ステアリン酸、オレイン酸等のカルボン酸類、ステアリン酸ブチル等のエステル類、オクタデシルスルホン酸等のスルホン酸類、リン酸モノオクタデシル等のリン酸エステル類、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等のアルコール類、ステアリン酸アミド等のカルボン酸アミド類、ステアリルアミン等のアミン類などが挙げられる。

【0058】フッ素系潤滑剤としては、前記炭化水素系潤滑剤のアルキル基の一部または全部をフルオロアルキル基もしくはパーフルオロポリエーテル基で置換した潤滑剤が挙げられる。パーフルオロポリエーテル基としては、パーフルオロメチレンオキシド重合体、パーフルオロエチレンオキシド重合体、パーフルオロ n -プロピレンオキシド重合体（ $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ ） $_n$ 、パーフルオロイソプロピレンオキシド重合体（ $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$ ） $_n$ 、またはこれらの共重合体等である。具体的には、分子量末端に水酸基を有するパーフルオロメチレン-パーフルオロエチレン共重合体（アウジモント社製、商品名「FOMBLIN Z-DOL」）等が挙げられる。

【0059】極圧添加剤としては、リン酸トリラウリル等のリン酸エステル類、亜リン酸トリラウリル等の亜リン酸エステル類、トリチオ亜リン酸トリラウリル等のチオ亜リン酸エステルやチオリン酸エステル類、二硫化ジベンジル等の硫黄系極圧剤などが挙げられる。

【0060】前記の潤滑剤は単独もしくは複数を併用して使用することができ、潤滑剤を有機溶剤に溶解した溶液を、スピンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、ディップコート法等で保護層表面に塗布するか、真空蒸着法により保護層表面に付着させればよい。潤滑剤の塗布量としては、 $1 \sim 30$ mg/ m^2 が好ましく、 $2 \sim 20$ mg/ m^2 が特に好ましい。

【0061】また、耐食性をさらに高めるために、防錆剤を併用することが好ましい。防錆剤としては、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、プリン、ピリジン等の窒素含有複素環類およびこれらの母核にアルキル側鎖等を導入した誘導体、ベンゾチアゾール、2-メルカプトンベンゾチアゾール、テトラザインデン環化合物、チオウラシル化合物等の窒素および硫黄含有複素環類およびこの誘導体等が挙げられる。これら防錆剤は、潤滑剤に混合して保護層上に塗布してもよく、潤滑剤を塗布する前に保護層上に塗布し、その上に潤滑剤を塗布

してもよい。防錆剤の塗布量としては、 $0.1 \sim 10 \text{ mg/m}^2$ が好ましく、 $0.5 \sim 5 \text{ mg/m}^2$ が特に好ましい。

【0062】以下に、可撓性高分子支持体を用いた磁気記録媒体の作製方法の一例について説明する。成膜装置を用いた可撓性高分子支持体上への記録層等の層の形成方法を説明する。成膜装置は、真空室を有し、真空ポンプによって所定の圧力に減圧された状態でアルゴンガスがスパッタリング気体供給管から所定の流量で供給されている。可撓性高分子支持体は、巻だしロールから巻きだされ、張力調整ロールによって張力を調整されて、成膜ロールに沿って搬送された状態で、軟磁性層、中間層、下地層または記録層の各々の形成用スパッタリング装置のターゲットを用いて、該支持体上に順次、軟磁性層、中間層、下地層または記録層の各々の層が成膜される。次に、記録層が形成された面を第2の成膜ロールに沿わせた状態で、上記と同様に各々の層が成膜される。

【0063】以上の工程によって、可撓性高分子支持体の両面に記録層が形成されて、巻き取りロールによって巻き取られる。また、以上の説明では、可撓性高分子支持体の両面に記録層を形成する方法について説明をしたが、同様の方法で一方の面のみに形成することも可能である。記録層を形成した後に、記録層上にダイヤモンド状炭素をはじめとした保護層がCVD法によって形成される。

【0064】本発明に適用可能な高周波プラズマを利用したCVD装置の一例を説明する。記録層を形成した可撓性高分子支持体は、ロールから巻き出され、バスローラによってバイアス電源からバイアス電圧が記録層に給電され成膜ロールに沿わせた状態で搬送される。一方、炭化水素、窒素、希ガス等を含有する原料気体は、高周波電源から印加された電圧によって発生したプラズマによって、成膜ロール上の記録層上に窒素、希ガスを含有した炭素保護膜が形成され、巻き取りロールに巻き取られる。また、炭素保護膜の作製の前に記録層表面を希ガスや水素ガスによるグロー処理などによって清浄化することにより大きな密着性を確保することができる。また、記録層表面にシリコン中間層等を形成することによって密着性をさらに高めることができる。

【0065】

【実施例】以下に本発明の具体的実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

（実施例1）厚み $63 \mu\text{m}$ 、表面粗さ $R_a = 1.4 \text{ nm}$ のポリエチレンナフタレートフィルム支持体上に3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、塩酸、アルミニウムアセチルアセトネート、エタノールからなる下塗り液をグラビアコート法

で塗布した後、 100°C で乾燥と硬化を行い、厚み $1.0 \mu\text{m}$ のシリコン樹脂からなる下塗り層を作成した。この下塗り層上に粒子径 25 nm のシリカゾルと前記下塗り液を混合した塗布液をグラビアコート法で塗布して、下塗り層上に高さ 15 nm の突起を $10 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ の密度で形成した。この下塗り層は支持体フィルムの両面に形成した。次にウェブスパッタ装置にこの原反を設置し、水冷したキャン上にフィルムを密着させながら搬送し、下塗り層上に、DCマグネトロンスパッタ法で、 $\{(\text{Co}:\text{Pt}:\text{Cr}=70:20:10 \text{ 原子比}): \text{SiO}_2=88:12 \text{ (原子比)}\}$ 、即ち $(\text{Co}_{0.7}\text{Pt}_{0.2}\text{Cr}_{0.1})_{0.8}-(\text{SiO}_2)_{0.2}$ と記すからなる記録層を 25 nm の厚みで形成した。この記録層はフィルムの両面に成膜した。次にこの原反をウェブ式のCVD装置に設置し、エチレンガス、窒素ガス、アルゴンガスを反応ガスとして用いたRFプラズマCVD法で $\text{C}:\text{H}:\text{N}=62:29:7 \text{ mol}$ 比からなる窒素添加DLC保護膜を 10 nm の厚みで形成した。なおこのとき記録層には -500 V のバイアスを印加した。この保護層もフィルムの両面に成膜した。次にこの保護層表面に分子末端に水酸基を有するパーフルオロポリエーテル系潤滑剤（モンテフルオス社製FOMBLIN Z-DOL）をフッ素系潤滑剤（住友スリーエム社製HFE-7200）に溶解した溶液をグラビアコート法で塗布し、厚み 1 nm の潤滑層を形成した。この潤滑層もフィルムの両面に形成した。次にこの原反から 3.7 inch サイズのディスクを打ち抜き、これをテーブバーニッシュした後、樹脂製カートリッジ（富士写真フイルム社製Zip100用）に組み込んで、フレキシブルディスクを作製した。

【0066】（実施例2）実施例1において下塗り層を形成した原反から直径 130 mm の円盤状シートを打ち抜き、これを円形のリングに固定した。このシートに対してパッチ式スパッタ装置を用いて、実施例1と同一組成の記録層を両面に形成し、さらにCVD装置で保護膜を形成した。このシート状にディップコート法で実施例1と同一の潤滑層を形成した。次にこのシートから 3.7 inch サイズのディスクを打ち抜き、これをテーブバーニッシュした後、樹脂製カートリッジ（富士写真フイルム社製Zip100用）に組み込んで、フレキシブルディスクを作製した。

【0067】（実施例3-24）実施例1において下塗り層と記録層の間に、下記の表1に示すRu合金下地層を形成した以外は実施例1と同様にフレキシブルディスクを作製した。

【0068】

【表1】

試料	下地層合金元素1 (at%)	下地層合金元素2 (at%)	下地層膜厚 (nm)
実施例3	Ru(90)	Cr(10)	40
実施例4	Ru(90)	Cr(10)	60
実施例5	Ru(80)	Cr(20)	40
実施例6	Ru(95)	Cr(5)	40
実施例7	Ru(90)	Be(10)	40
実施例8	Ru(90)	Si(10)	40
実施例9	Ru(90)	Zr(10)	40
実施例10	Ru(90)	Co(10)	40
実施例11	Ru(90)	Os(10)	40
実施例12	Ru(90)	Re(10)	40
実施例13	Ru(90)	Ti(10)	40
実施例14	Ru(90)	Zn(10)	40
実施例15	Ru(90)	Ta(10)	40
実施例16	Ru(90)	Al(10)	40
実施例17	Ru(90)	Mo(10)	40
実施例18	Ru(90)	W(10)	40
実施例19	Ru(90)	Fe(10)	40
実施例20	Ru(90)	Sb(10)	40
実施例21	Ru(90)	Ir(10)	40
実施例22	Ru(90)	Rh(10)	40
実施例23	Ru(90)	Pt(10)	40
実施例24	Ru(90)	Pd(10)	40

【0069】(実施例25-47)実施例1において下 *スクを作製した。

塗り層と記録層の間に、下記の表2に示すTi合金下地 【0070】

層を形成した以外は実施例1と同様にフレキシブルディ * 【表2】

試料	下地層合金元素1 (at%)	下地層合金元素2 (at%)	下地層膜厚 (nm)
実施例25	Ti(80)	Ru(20)	40
実施例26	Ti(80)	Ru(20)	20
実施例27	Ti(90)	Ru(10)	60
実施例28	Ti(80)	Ru(20)	60
実施例29	Ti(80)	Be(20)	60
実施例30	Ti(80)	Si(20)	60
実施例31	Ti(80)	Zr(20)	60
実施例32	Ti(80)	Co(20)	60
実施例33	Ti(80)	Os(20)	60
実施例34	Ti(80)	Re(20)	60
実施例35	Ti(80)	Cr(20)	60
実施例36	Ti(80)	Zn(20)	60
実施例37	Ti(80)	Ta(20)	60
実施例38	Ti(80)	Al(20)	60
実施例39	Ti(80)	Mo(20)	60
実施例40	Ti(80)	W(20)	60
実施例41	Ti(80)	V(20)	60
実施例42	Ti(80)	Fe(20)	60
実施例43	Ti(80)	Sb(20)	60
実施例44	Ti(80)	Ir(20)	60
実施例45	Ti(80)	Rh(20)	60
実施例46	Ti(80)	Pt(20)	60
実施例47	Ti(80)	Pd(20)	60

【0071】(実施例48)実施例3において下塗り層と下地層の間にFe-Ta-Cからなる軟磁性層を導入した以外は実施例3と同様にフレキシブルディスクを作製した。

【0072】(実施例49-68)実施例48において軟磁性層と下地層の間に下表に示す中間層を導入した以外は実施例48と同様にフレキシブルディスクを作製した。

【0073】

【表3】

試料	中間層	膜厚 (nm)
実施例49	Ta	5
実施例50	Al	5
実施例51	Bi	5
実施例52	Pd	5
実施例53	Ti	5
実施例54	Cu	5
実施例55	Ru	5
実施例56	W	5
実施例57	Si	5
実施例58	C	5
実施例59	Pt	5
実施例60	Mn	5
実施例61	Ir	5
実施例62	Ta-Si	5
実施例63	Ni-P	5
実施例64	Ni-Al	5
実施例65	Ti-W	5
実施例66	Zn-Si	5
実施例67	Al-Ti	5
実施例68	Pd-Ti	5

【0074】（実施例69）実施例1において支持体として鏡面研磨した3.7inchガラス基板を用いた以外は実施例1と同様にハードディスクを形成した。但し、下塗りは付与せず、カートリッジにも組み込まなかった。

【0075】（比較例1）実施例1において記録層の組成 $(\text{Co}_{70}\text{Pt}_{10}\text{Cr}_{10})_{22}-(\text{SiO}_2)_{12}$ を $\text{Co}_{70}\text{Pt}_{10}\text{Cr}_{10}$ とした以外は実施例1と同様にフレキシブルディスクを作製した。

(9)

特開2003-346317

【0076】（比較例2）比較例1において、Crからなる下地層を記録層の下に設けた以外は比較例1と同様にフレキシブルディスクを作製した。

【0077】（比較例3）比較例1において、FeTaCからなる軟磁性層を記録層の下に設けた以外は比較例1と同様にフレキシブルディスクを作製した。

【0078】得られた上記試料を以下により評価した。結果を表4及び5に示す。

（評価）

10 ①磁気特性

垂直方向の保磁力 $H_{c\perp}$ をVSMで測定した。

②面ふれ

フレキシブルディスクおよびハードディスクを3000rpmで回転させ、半径位置35mmの位置における面ふれをレーザー変位計で測定した。

③C/N

再生トラック幅2.2 μm 、再生ギャップ0.26 μm のMRヘッドを用いて、線記録密度130kFCIの記録再生を行い、再生信号/ノイズ(C/N)比を測定した。なおこのとき回転数は3000rpm、半径位置は35mm、ヘッド加重は3gfとした。なお、C/N値は実施例1での値を基準として、その値からの増減を示した。

20

④モジュレーション (MDN)

前記C/N測定の際の再生出力をディスク一周について計測 (エンベロープ) し、この出力のMin/Max比を計測した。

【0079】

【表4】

試料	Hc _L [kA/m]	面ふれ [μm]	C/N [dB]	MDN [%]
実施例1	221	25	0	95
実施例2	240	30	+1.0	92
実施例3	285	35	+1.6	94
実施例4	263	35	-1.4	92
実施例5	231	28	+0.4	96
実施例6	271	40	+0.8	91
実施例7	239	20	+1.6	96
実施例8	247	19	+1.6	97
実施例9	259	25	+1.4	96
実施例10	302	38	+1.6	90
実施例11	271	30	+1.4	94
実施例12	283	35	+1.4	93
実施例13	288	28	+1.0	90
実施例14	267	33	+1.0	92
実施例15	255	35	+0.8	92
実施例16	231	40	+0.2	90
実施例17	271	35	+1.6	93
実施例18	260	40	+0.6	90
実施例19	285	48	+1.0	90
実施例20	270	32	+1.4	94
実施例21	285	32	+1.5	93
実施例22	270	34	+1.4	92
実施例23	205	30	+1.4	93
実施例24	247	25	+1.2	92
実施例25	218	35	+0.2	92
実施例26	190	25	-1.8	96
実施例27	179	40	-2.6	91
実施例28	230	20	+1.1	96
実施例29	220	15	+0.6	97
実施例30	218	17	+0.2	96
実施例31	240	35	+1.5	90
実施例32	228	30	+1.3	94
実施例33	238	35	+1.4	93
実施例34	255	35	+1.8	91
実施例35	239	30	+1.5	92
実施例36	235	35	+1.1	92
実施例37	230	40	+0.2	90

試料	Hc _L [kA/m]	面ふれ [μm]	C/N [dB]	MDN [%]
実施例38	260	30	+1.4	93
実施例39	228	40	+0.6	90
実施例40	229	40	+0.4	91
実施例41	235	40	+1.0	90
実施例42	236	30	+1.4	94
実施例43	220	35	+1.5	93
実施例44	215	35	+0.7	92
実施例45	260	40	+1.2	93
実施例46	238	30	+1.2	92
実施例47	259	20	+1.8	97
実施例48	285	35	+2.6	94
実施例49	278	26	+2.8	96
実施例50	288	28	+2.7	93
実施例51	296	30	+3.0	90
実施例52	296	32	+3.0	92
実施例53	293	29	+3.1	95
実施例54	299	26	+3.1	96
実施例55	285	28	+2.9	95
実施例56	288	29	+2.8	94
実施例57	279	25	+2.2	96
実施例58	286	27	+2.4	95
実施例59	305	27	+3.2	93
実施例60	299	34	+2.5	90
実施例61	300	32	+2.5	91
実施例62	277	24	+1.9	94
実施例63	302	26	+3.1	93
実施例64	298	29	+2.9	92
実施例65	279	35	+2.0	93
実施例66	269	22	+2.4	96
実施例67	297	27	+2.8	95
実施例68	304	25	+3.1	93
実施例69	210	10	-1.0	98
比較例1	132	30	-6.8	90
比較例2	155	30	-4.0	92
比較例3	167	27	-3.4	92

【0081】上記結果からわかるように本発明のフレキシブルディスクは記録再生特性が非常に優れていることがわかる。特に、下地層を導入することで高Hc化が達成できているとともに、軟磁性層によるノイズ低減も得られることがわかった。一方、記録層に非磁性酸化物(SiO₂)を使用しなかった比較例1では保磁力が低下し、記録特性が低下している。これは、室温成膜した場合Crの偏析が起らないために、記録層中の磁気的分離が不十分であったと考えられる。基板にガラス基板を用いた実施例69では、同様に作製したフレキシブルディスクである実施例1に対してC/Nが若干低下している。これは出力が相対的に低下しているためであり、ハードディスクの方がフレキシブルディスクよりもヘッ

ドの浮上量が高いためと考えられる。

【0082】

【発明の効果】本発明によると、高密度垂直磁気記録装置に用いて好適な、強磁性体間の相互作用が小さく、低ノイズの磁気記録媒体を室温成膜で安価に生産することができる。

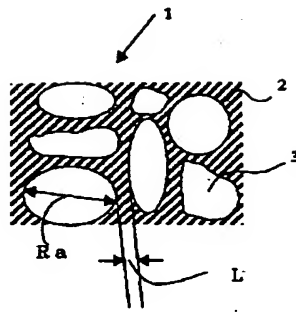
【図面の簡単な説明】

【図1】記録層の一例を面内に平行に切断した時の切断面の一部を模式的に示したものである。

【符号の説明】

1 記録層、2 非磁性酸化物、3 磁性金属合金微粒子

〔図1〕



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.